

PATENT

42020

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Yurimichi DAIROKU et al.

Serial No.: *not yet received*

Filed: *herewith*

For: WATER-ABSORBENT, HYDROPOLYMER, :
PROCESS FOR PRODUCING THEM, :
AND USES OF THEM :



#2


CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119, there is filed herewith certified copies of Japanese Application No. 2000-235995, filed August 3, 2000, and Japanese Application No. 2000-348632, filed November 15, 2000, in accordance with the International Convention for the Protection of Industrial Property, 53 Stat. 1748, under which Applicants hereby claim priority.

Respectfully submitted,


Garrett V. Davis
Reg. No. 32,023

Roylance, Abrams, Berdo & Goodman, L.L.P.
1300 19th Street, N.W., Suite 600
Washington, D.C. 20036
(202) 659-9076

Dated: July 31, 2001

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月15日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-348632

出 願 人

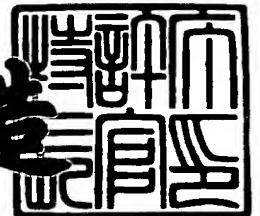
Applicant(s):

株式会社日本触媒

2001年 6月19日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3057221

0109945

【書類名】 特許願

【整理番号】 K0007824

【提出日】 平成12年11月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明の名称】 吸水性樹脂の製法

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

【氏名】 大六 頼道

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

【氏名】 入江 好夫

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

【氏名】 安積 隆

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

【氏名】 藤野 眞一

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代表者】 柳田 浩

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-235995

【出願日】 平成12年 8月 3日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008291

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 吸水性樹脂の製法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重合して吸水性樹脂となる、アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液重合する際に、50℃以上で重合開始して系の温度が沸点に達する重合により生成する含水ゲル状重合体の固形分割合と単量体水溶液中の単量体割合との比（濃縮比）が、1.1以上であるように水分を蒸発させながら重合し、且つ、生成する含水ゲル状重合体の固形分割合が80重量%以下であることを特徴とする吸水性樹脂の製法。

【請求項 2】 アクリル酸とアルカリとの中和熱及び／または溶解熱を利用して昇温し、重合開始させることを特徴とする請求項 1 記載の吸水性樹脂の製法。

【請求項 3】 重合開始剤を添加する時の単量体水溶液の温度が、50℃以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の吸水性樹脂の製法。

【請求項 4】 重合所要時間が10分以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の吸水性樹脂の製法。

【請求項 5】 重合中の中和率上昇が2ポイント以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の吸水性樹脂の製法。

【請求項 6】 重合して吸水性樹脂となる、アクリル酸およびその塩を主成分とする単量体成分を水溶液重合する際に、重合率30モル%および重合率50モル%での材料温度が100℃以上であり、且つ、生成する含水ゲル状重合体の固形分割合が80重量%以下であることを特徴とする吸水性樹脂の製法。

【請求項 7】 重合して吸水性樹脂となる、アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液重合する際に、系の温度が沸点に達して1分間以上沸騰が継続する重合により生成する含水ゲル状重合体の固形分割合と単量体水溶液中の単量体割合との比（濃縮比）が、1.1以上であるように水分を蒸発させながら重合し、且つ、生成する含水ゲル状重合体の固形分割合が80重量%以下であることを特徴とする吸水性樹脂の製法。

【請求項 8】 予め50℃以上の温度にされた、アクリル酸およびその塩を

主成分とする単量体成分を沸騰水溶液重合して含水ゲル状架橋重合体を得た後、乾燥、粉碎して得たベースポリマに表面架橋することを特徴とする吸水性樹脂の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、重合して吸水性樹脂となる単量体成分を水溶液重合して、例えば、紙おむつや生理用ナプキン等の衛生材料、土壌用保水剤、等の各種用途に好適に用いられる吸水性樹脂を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、吸水性樹脂は、紙オムツや生理用ナプキン、失禁パット等の衛生材料、土壌用保水剤、等の各種用途に幅広く利用され、大量に生産・消費されている。特に、紙オムツや生理用ナプキン、失禁パット等の衛生材料用途では、製品の薄型化のために吸水性樹脂の使用量を増し、パルプ繊維の使用量を減らす傾向にあり、吸水性樹脂には加圧下の吸収倍率の大きいものが望まれており、一方、衛生材料1枚当りの使用量が多いために低コストの吸水性樹脂が望まれている。そのため、製造に伴うエネルギー消費量の低減、排出物の低減およびそれらによる合理的製法の確立が望まれている。

【0003】

重合して吸水性樹脂となる単量体成分を水溶液重合する際に、重合の生産性を高めるために、高濃度での重合、高温での重合、一挙に乾燥した吸水性樹脂を得る重合法等が従来種々試みられてきた。

特開昭58-71907（荒川化学）、特開昭59-18712（荒川化学）は、55重量%よりも高濃度のアクリル酸塩水溶液を重合して、一挙に吸水性樹脂乾燥固体を得る方法であり、米国特許第4985518号（アメリカンコロイド）では、30重量%よりも高濃度のアクリル酸塩水溶液を重合して、一挙に吸水性樹脂乾燥固体を得る方法である。特開昭55-58208（木谷）では、架橋剤を使用することなく重合温度が106～160℃で重合するもので、実施例に

よれば重合終了時には水分の少ない、乾燥固体となっている。これらの方法では、生成する吸水性樹脂の吸収倍率の割に可溶分量が多いという欠点を有している。

また、特開昭55-147512（住友化学）、特開昭56-147809（住友化学）特開昭63-275607（三洋化成）、特開昭63-275608（三洋化成）では、単量体水溶液を加熱回転ドラム上に供給し、かきとることで一挙に吸水性樹脂の乾燥物を得ている。特開平1-165610（ロームアンドハース）にもほぼ同様な、加熱された面上に単量体水溶液を供給し、実質乾燥した吸水性樹脂固体を得ている。これらの方法でも、やはり生成する吸水性樹脂の吸収倍率の割に可溶分量が多いという欠点を有している。

【0004】

また、特開平2-215801（三菱油化）では、モノマーの中和熱を利用して昇温したモノマー水溶液を気相中にスプレーして重合を行っているが、3秒程度で重合を完了させることから重合のコントロールが困難であると考えられる。また、特開平2-129207（東亜合成）では、圧力容器内で水の沸騰を防止しつつ重合する方法が開示されているが、高価な圧力容器を使用することが必要になる。

【0005】

特開平1-318022（三菱油化）では、中和率20～50モル%の単量体を45～80重量%含んだ水溶液を重合する方法が開示されているが、衛生材料等に用いる場合は後工程でさらに中和が必要になり、製造工程としては合理的とは言い難い。

【0006】

さらに、Journal of Applied Polymer Science, Vol.74,119-124 (1999) には、「An Efficient Preparation Method for Superabsorbent Polymers」との報告がある。これには、単量体濃度43.6%の水溶液と開始剤をシャーレにいれ、70℃または80℃の水浴中に浸け、重合をさせているが、工業的に有用なレベルに至っていない。

【0007】

また、特開平4-175319（三洋化成）、特開平11-181005（日本触媒）では、重合を低温で開始し、除熱しながら穏やかに重合させ、ピーク温度を90℃程度以下に抑えることで高性能の吸水性樹脂を得る試みがなされている。これらは生産性を犠牲にしているので高コストの吸水性樹脂にならざるをえない。

【0008】

また、特開平11-228604（日本触媒）では、やはり重合を低温で開始し、除熱しながら穏やかに重合させ、ピーク温度を95℃程度以下に抑えることで、あるいは固形分上昇量を0.2～10重量%の範囲にコントロールすることで高性能の吸水性樹脂を得る試みがなされている。これも生産性を犠牲にしているので高コストの吸水性樹脂にならざるをえない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、低コストで優れた性能の吸水性樹脂を製造する方法を提供することにある。詳しくは、合理的な工程で、吸収倍率が高くて可溶分の少ないベースポリマおよび表面架橋を施した加圧下の吸収倍率の高い吸水性樹脂を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本願発明者らは、上記目的を達成するべく鋭意検討した結果、従来の定説（上記の特開平4-175319（三洋化成）、特開平11-181005（日本触媒）、特開平11-228604（日本触媒）のように、低温で重合開始し、除熱によりピーク温度を極力低くすることで高性能の吸水性樹脂が得られる、との説。）に反して、驚くべきことに、50℃以上の重合開始温度で、ゲルの沸騰温度で水分を蒸発させるという、従来の考えからみると乱暴な方法で高性能の吸水性樹脂が得られることを見出し本発明に至った。即ち、重合して吸水性樹脂となる、アクリル酸およびその塩を主成分とする単量体成分を水溶液重合する際に、50℃以上で重合開始して系の温度が沸点に達する重合により生成する含水ゲル状重合体の固形分割合と単量体水溶液中の単量体割合との比（濃縮比）が、1.

1以上であるように水分を蒸発させながら重合し、且つ、生成する含水ゲル状重合体の固形分割合が80重量%以下であることにより、低コストで優れた性能の吸水性樹脂を製造することができることを見出した。アクリル酸とアルカリとの中和熱及び／または溶解熱を利用して昇温し、重合開始させることが好ましい。

【0011】

また、重合して吸水性樹脂となる、アクリル酸およびその塩を主成分とする単量体成分を水溶液重合する際に、重合率30モル%および重合率50モル%での材料温度が100℃以上であり、且つ、生成する含水ゲル状重合体の固形分割合が80重量%以下であることによっても、低コストで優れた性能の吸水性樹脂を製造することができることを見出した。

また、重合して吸水性樹脂となる、アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液重合する際に、系の温度が沸点に達して1分間以上沸騰が継続する重合により生成する含水ゲル状重合体の固形分割合と単量体水溶液中の単量体割合との比（濃縮比）が、1.1以上であるように水分を蒸発させながら重合し、且つ、生成する含水ゲル状重合体の固形分割合が80重量%以下であることによっても、低コストで優れた性能の吸水性樹脂を製造することができることを見出した。

【0012】

また、予め50℃以上の温度にされた、アクリル酸およびその塩を主成分とする単量体成分を沸騰水溶液重合して含水ゲル状架橋重合体を得た後、乾燥、粉碎して得たベースポリマに表面架橋することによっても、低コストで優れた性能の吸水性樹脂を製造することができることを見出した。

【0013】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の一形態について詳しく説明する。

【0014】

本発明で用いられる重合して吸水性樹脂となる単量体成分の例としては、（メタ）アクリル酸、（無水）マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、ビニルスルホン酸、アリルトルエンスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン

酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリロイルフォスフェート等の、アニオン性不飽和単量体およびその塩；メルカプタン基含有不飽和単量体；フェノール性水酸基含有不飽和単量体；（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有単量体；N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，Nジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，Nジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和単量体が挙げられる。これら単量体は単独で用いてもよく、適宜2種類以上を混合して用いてもよいが、得られる吸水性樹脂の性能やコストの点から、アクリル酸およびその塩（例えば、ナトリウム、リチウム、カリウム、アンモニウム、アミン類等の塩、中でもコスト面からナトリウム塩が好ましい）を主成分として用いることが必要である。

【0015】

重合して吸水性樹脂となる単量体成分の濃度は、特に制限はないが、30～60重量%であることが望ましい。30重量%未満では、生産性が低く、60重量%を超えると吸収倍率が低くなる。

【0016】

重合に際しては、澱粉、澱粉誘導体、セルロース、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、ポリアクリル酸（塩）架橋体等の親水性高分子や、次亜リン酸（塩）等の連鎖移動剤を添加してもよい。

重合に際しては、従来公知の内部架橋剤を用いることができる。具体的には、特開平10-182750のP. 4に記載の内部架橋剤が挙げられる。これらのうち反応性を考慮して、1種または2種以上を用いることができる。これらの使用量は求める吸水性樹脂の物性により、適宜用いることができる。

アクリル酸をアルカリで中和して用いる場合には、中和熱および／または（アクリル酸およびアルカリの）希釈熱を、単量体水溶液の昇温に有効に利用することが好ましい。好ましい実施態様では、断熱状態で中和により昇温した単量体水溶液に、架橋剤および開始剤を添加して重合開始させる。

単量体の中和率には、特に制限はないが、衛生材料等、人体に触れる可能性のある用途では、重合後の中和を必要としないこともあわせ、50モル%を超え78モル%以下が好ましい。

【0017】

上記単量体成分の重合方法としては、水溶液重合であれば、特に限定されるものではなく、単量体水溶液を静置状態で重合する静置重合法、攪拌装置内で重合する攪拌重合法、などで本発明を実施することができる。

静置重合法では、エンドレスベルトを用いるのが好ましい。ベルトは重合熱を接材面から逃しにくい樹脂ないしゴム製のベルトが好ましい。

攪拌重合法では、一軸攪拌機でも可能であるが、複数攪拌軸の攪拌機が好ましく用いられる。

【0018】

重合は、通常、常圧下で行われるが、減圧下に水を留去しながら行うのも好ましい態様である。

本発明で用いられる重合開始剤としては、特に制限はなく、過硫酸塩、過酸化物、アゾ化合物等を用いることができる。コスト、残存モノマー低減能から過硫酸塩が好ましい。また、光重合開始剤と紫外線を用いるのも好ましい方法である。重合開始温度は通常50℃以上で、好ましくは60℃以上、より好ましくは70℃以上、最も好ましくは80℃以上である。重合開始温度が50℃未満であると、誘導時間、重合時間の延びのため生産性が低下するのみならず、吸水性樹脂の物性も低下する。なお、重合開始温度は、単量体水溶液の白濁、粘度上昇、温度の上昇などにより観測することができる。

【0019】

本発明の重合法によれば、重合開始後、系の温度は急速に上昇して低い重合率、例えば10～20モル%で沸点に達し、水蒸気を発し、固形分上昇しながら重合が進行する。重合熱を有効に利用して固形分を高めるのである。そのため、重合容器の接材部からの除熱は極力抑えることが望ましく、材質としては、樹脂、ゴム、ステンレスの非接材部を保温材で蔽ったもの、あるいは重合容器をジャケットにより加熱したもの等が好ましく用いられる。系から発せられた水蒸気には

、単量体が含まれていることがあるため、その場合には回収して、使用することが望ましい。

【0020】

また、本発明の方法は、重合の初期から高温で重合することが特徴であり、高性能の原因を成しているものと推察される。重合率が30モル%では既に100℃以上の温度になり、重合率が50モル%でもやはり100℃以上の温度であるような重合が好ましい態様である。

【0021】

このように、低い重合率で高温になるので、重合所用時間も短く、10分以下で終わるのが通例である。ここで重合所用時間は、重合開始剤を添加した単量体水溶液を重合容器に入れた時から、含水ゲル状重合体を重合容器から取り出すまでの時間を指す。

【0022】

本発明では、重合により生成する含水ゲル状重合体の固形分割合と単量体水溶液中の単量体割合との比（濃縮比）が、1.1以上、好ましくは1.2以上であるように水分を蒸発させながら重合することが必要である。濃縮比が1.1未満では、重合熱の利用が十分とは言えない。一方、生成する含水ゲル状重合体の固形分割合は80重量%以下であることが必要であり、70重量%以下であることが好ましい。この固形分割合が80重量%を超えると、性能の低下、即ち吸収倍率の低下と可溶分の増加がみられる。

【0023】

上記の重合により得られた、含水ゲル状重合体は、通常の方法により細分化後、乾燥・粉砕されて、ベースポリマ（表面処理を施す前の吸水性樹脂）が得られる。

本発明では、さらにベースポリマの表面架橋処理をしてもよく、これにより加圧下の吸収倍率の大きい吸水性樹脂を得ることができる。表面架橋処理には、通常該用途に用いられている公知の表面架橋剤を用いることができる。

【0024】

【実施例】

以下に実施例によりさらに詳細に本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

〔吸収倍率 (GV) の測定〕

吸水性樹脂 0.2 g を不織布製の袋 (60 mm × 60 mm) に均一に入れ、0.9 重量% 塩化ナトリウム水溶液 (生理食塩水) 中に浸漬した。30 分後に袋を引き上げ、遠心分離器を用いて 250 G で 3 分間水切りを行った後、袋の重量 W_1 (g) を測定した。また、同様の操作を吸水性樹脂を用いないで行い、そのときの重量 W_0 (g) を測定した。そして、これら重量 W_1 、 W_0 から、次式、

【0025】

〔数 1〕

$$GV (g/g) = \{ (重量 W_1 (g/g) - 重量 W_0 (g/g)) / 吸水性樹脂の重量(g/g) \} - 1$$

【0026】

に従って GV (吸収倍率) を算出した。

〔可溶分量および中和率の測定〕

250 ml 容量の蓋付きプラスチック容器に 0.9 wt % NaCl 水溶液 (生理食塩水) の 184.3 g を測り取り、その水溶液中に吸水性樹脂 1.00 g を加え 16 時間攪拌することにより樹脂中の可溶分を抽出した。この抽出液を濾紙を用いて濾過することにより得られた濾液の 50.0 g を測り取り測定溶液とした。

【0027】

はじめに生理食塩水だけを、まず、0.1 N の NaOH 水溶液で pH 10 まで滴定を行い、その後、0.1 N の HCl 水溶液で pH 2.7 まで滴定して空滴定量 ([b NaOH] ml、[b HCl] ml) を得た。

【0028】

同様の滴定操作を測定溶液についても行うことにより滴定量 ([NaOH] ml、[HCl] ml) を求めた。

【0029】

例えばアクリル酸とそのナトリウム塩からなる吸水性樹脂の場合、その分子量と上記操作により得られた滴定量をもとに、吸水性樹脂中の可溶分量と中和率を以下の計算式により算出することができる。

【0030】

【数2】

$$\text{中和率 (mol\%)} = (1 - ([\text{NaOH}] - [\text{bNaOH}]) / ([\text{HCl}] - [\text{bHCl}])) * 100$$

$$\text{可溶分 (wt\%)} = 0.1 * \text{Mw} * 184.3 * 100 * ([\text{HCl}] - [\text{bHCl}]) / 1000 / 1.0 / 50.0$$

ただし

$$\text{Mw} = 72.06 * (1 - \text{中和率} / 100) + 94.04 * \text{中和率} / 100$$

【0031】

〔残存モノマーの測定〕

脱イオン水1000gに吸水性樹脂0.5gを加え、攪拌下で2時間抽出した後、膨潤ゲル化した吸水性樹脂を濾紙を用いて濾別し、濾液中の残存モノマー量を液体クロマトグラフィーで分析した。一方、既知濃度のモノマー標準溶液を同様に分析して得た検量線を外部標準とし、濾液の希釈倍率を考慮して、吸水性樹脂中の残存モノマー量を求めた。

〔ゲル固形分の測定〕

細分化したゲル5gをシャーレにとり、180℃乾燥器中で3時間乾燥して算出した。

〔濃縮比の算出〕

重合により生成する含水ゲル状重合体の固形分割合と単量体水溶液中の単量体割合との比（濃縮比）である。例えば、モノマー濃度が40重量%で、生成する含水ゲル状重合体の固形分が48重量%の場合、濃縮比=48/40=1.2となる。

〔加圧下の吸収倍率（AAP）の測定〕

ステンレス 4 0 0 メッシュの金網（目の大きさ $38\mu\text{m}$ ）を底に融着させた内径 6 0 mm のプラスチックの支持円筒の底の網上に、吸水性樹脂（吸水剤）0.9 g を均一に散布し、その上に吸水剤に対して、 $20\text{g}/\text{cm}^2$ （約 1.9 kPa に相当）の荷重を均一に加えることができるように計 5 6 5 g に調整された、外径が 6 0 mm よりわずかに小さく支持円筒との壁面に隙間が生じず、かつ上下の動きは妨げられないピストンと荷重をこの順に載置し、この測定装置一式の重量を測定する（ W_a ）。

【0 0 3 2】

1 5 0 mm のペトリ皿の内側に 9 0 mm のガラスフィルターを置き、0.9 wt % NaCl 水溶液をガラスフィルターの表面と同レベルになるように加える。その上に直径 9 0 mm の濾紙を載せ表面が全て濡れるようにし、かつ過剰の液を除く。

【0 0 3 3】

上記測定装置一式を上記湿った濾紙上に載せ、液を荷重下で吸収させる。1 時間後測定装置一式を持ち上げ取り除き、その重量を再測定する（ W_b ）。

【0 0 3 4】

【数 3】

$$AAP(\text{g/g}) = (W_b - W_a) / 0.9$$

【0 0 3 5】

で求められる。

【0 0 3 6】

実施例 1

内径 1 0 cm のステンレスビーカーに窒素導入管、排気管、温度計を装備した発泡スチロール製のふたをつけ、さらにステンレスビーカー全体を断熱材である発泡スチロールで包んだ。ここにポリエチレングリコールジアクリレート（平均分子量 4 7 8）0.09 g を溶解した 8 0 重量% アクリル酸水溶液 4 0.6 g を入れ、マグネチックスターラーで攪拌しつつ、4 8 重量% 苛性ソーダ水溶液 2 8.2 g をイオン交換水 3 1.0 g で希釈したものを添加し、中和した。内温は 9 0

℃となった。このモノマー水溶液の中和率は、75モル%である。窒素を導入しながら、ここに過硫酸ソーダの10重量%水溶液0.45gを添加したところ、速やかに重合が始まり、水蒸気を発生しながら、重合ピーク温度(108℃)に達した。保温状態のまま5分間保持した後、ゲルを取り出し細分化した。重合開始剤添加からゲルの取り出しまで、7分を要した。細分化したゲルを170℃熱風乾燥機で40分間乾燥した後、卓上粉砕機で粉砕した。次いで粉砕物を目開き600 μ mと300 μ mの篩網で分級することにより、大部分が600~300 μ mの粒子径を持つベースポリマ(1)を得た。

ベースポリマ(1)のGVは、47g/g、水可溶分は、10%、残存モノマーは、300ppm、中和率は77モル%、であった。また、細分化したゲルの固形分は、48%であった。従って濃縮比は、1.2であった。

次いで、ベースポリマ(1)100部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.05部、プロピレングリコール1部、水2部からなる架橋剤組成液を混合し、得られた混合物を80℃の乾燥機中で40分間加熱処理することにより表面近傍が架橋された吸水性樹脂(1)を得た。

【0037】

吸水性樹脂(1)のGVは39(g/g)、AAPは38(g/g)であった。

【0038】

比較例1

実施例1で用いたのと、同じステンレスビーカー、窒素導入管、排気管、温度計を装備した発泡スチロール製のふたをつけた、重合装置を、20℃の水浴に浸漬し、ここに、実施例1と同じモノマー水溶液を投入し、窒素を導入しつつ、過硫酸ソーダの10重量%水溶液0.45gおよび0.1重量%のL-アスコルビン酸水溶液0.45gを添加した。7分後に重合が開始した。20℃の水浴で冷却しながら重合したところ、ピーク温度は、60℃に達した。その後、水浴を70℃に切り替え、30分加熱した。重合開始剤系の添加からゲルの取り出しまで、62分を要した。

その後、ゲルを取り出し細分化した。細分化したゲルを170℃熱風乾燥機で4

0 分間乾燥した後、卓上粉碎機で粉碎した。次いで粉碎物を目開き $600\mu\text{m}$ と $300\mu\text{m}$ の篩網で分級することにより、大部分が $600\sim 300\mu\text{m}$ の粒子径を持つベースポリマ（比較 1）を得た。

ベースポリマ（比較 1）の GV は、 36g/g 、水可溶分は、 11% 、残存モノマーは、 300ppm 、中和率は $75\text{モル}\%$ 、であった。また、細分化したゲルの固形分は、 42% であった。濃縮比は 1.05 であった。

次いで、ベースポリマ（比較 1） 100 部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.05 部、プロピレングリコール 1 部、水 2 部からなる架橋剤組成液を混合し、得られた混合物を 80°C の乾燥機中で 40 分間加熱処理することにより表面近傍が架橋された吸水性樹脂（比較 1）を得た。

【0039】

吸水性樹脂（比較 1）の GV は $28(\text{g/g})$ 、AAP は $26(\text{g/g})$ であった。

実施例 1 と比較例 1 を比べると、

【0040】

【表 1】

	実施例 1	比較例 1
重合開始温度 (°C)	9 0	2 0
除熱方法	水分蒸発	2 0 °C 冷却水
重合時間	7 分	6 2 分
濃縮比	1 . 2	1 . 0 5
(ベースポリマ物性)		
中和率上昇 (ポイント)	2	0
GV (g / g)	4 7	3 6
可溶分量 (重量%)	1 0	1 1
残存モノマー (p p m)	3 0 0	3 0 0
(表面架橋ポリマー物性)		
GV (g / g)	3 9	2 8
AAP (g / g)	3 8	2 6

【 0 0 4 1 】

実施例 2

アクリル酸 8 3 . 5 部、4 8 . 5 w t % N a O H 水溶液の 6 2 . 1 部、イオン交換水 5 4 . 3 部、架橋剤としてのポリエチレングリコールジアクリレート (n = 8) 0 . 1 1 部、および開始剤として 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オンの 0 . 0 1 部を混合することによりモノマー濃度 5 0 w t %、中和率 6 5 m o l % の単量体水溶液を作成した。この溶液を窒素ガス雰囲気下で 3 0 分間脱気した後、9 0 °C のホットプレート上に置かれ、窒素ガスを導入した底面 2 0 0 * 2 6 0 m m のテフロンコートしたステンレス製容器中に注いだ。単量体水溶液が 6 0 °C まで昇温した時点で、ブラックライト蛍光ランプを用いて 1 0 分間紫外線照射することにより (光量 7 8 0 m J / c m 2)、厚さ約 3 m m の含水ゲル状重合体を得た。この重合中のゲルの最高温度は 1 1 0 °C であった。含水ゲル状重合体を細断し、1 7 0 °C 中で 3 0 分間熱風乾燥を行い、卓上粉砕機で粉砕した。次いで粉砕物を目開き 6 0 0 μ m と 3 0 0 μ m の篩網で分級することにより、大部分が 6 0 0 ~ 3 0 0 μ m の粒子径を持つベースポリマ (2)

を得た。

【0042】

ベースポリマ(2)のGVは58(g/g)、可溶分は16wt%、中和率は68mol%、残存モノマーは2200ppmであった。また、細断した含水ゲル状重合体の固形分は60重量%であり、濃縮比は1.2であった。

【0043】

次いで、ベースポリマ(2)100部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.05部、プロピレングリコール1部、水2部からなる架橋剤組成液を混合し、得られた混合物を80℃の乾燥機中で40分間加熱処理することにより表面近傍が架橋された吸水性樹脂(2)を得た。

【0044】

吸水性樹脂(2)のGVは42(g/g)、AAPは36(g/g)であった。

【0045】

実施例3

アクリル酸139.5g、ポリエチレングリコールジアクリレート(平均分子量478)0.09g、および2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン0.02gを混合した溶液(A)、48.5wt%NaOH水溶液95.8gをイオン交換水61.2gで希釈し、さらにジエレントリアミン5酢酸・5ナトリウム0.02gを加えたNaOH水溶液(B)をそれぞれ調整し、窒素ガス雰囲気下で30分間脱気した。マグネチックスターラーで攪拌しながら(B)に(A)を開放系で一気に加え混合した。混合初期に析出物が見られるがすぐに溶解し、中和熱と溶解熱で液温が約85℃まで上昇したモノマー水溶液(濃度55wt%、中和率60mol%)が得られた。さらに、このモノマー水溶液に10%過硫酸ナトリウム水溶液0.58gを加え数秒攪拌した後すぐに、90℃ホットプレート上に置かれ、内面にシリコンシートを貼りつけた底面200×260mmのステンレス製バット型容器(表面温度約64℃)中に開放系で注いだ(溶液の厚さ約5mm)。ステンレス製バット型容器は、そのサイズが底面200×260mm、上面560×460mm、高さ140mmであり、中心断面が

台形で、上面が開放されている。そしてすぐにブラックライト水銀ランプ（ピーク波長352 nm、形式H400BL、（株）東芝ライテック社製）でUV照射を行い重合を開始させた。水蒸気を発生し上下左右に膨張発泡しながら重合は進行し、その後もとのサイズと同程度に収縮した。目視で推定したところ最大でモノマー体積の約10～30倍に重合ゲルは膨張した後収縮していた。重合ゲルの膨張時には、薄いゲルが容器の側面の傾斜部分を這い上がり、収縮時には、元の方向に戻るが底面サイズよりも大きなゲルとなって動きが止まる。この膨張収縮は約1分以内に終了し、2分間UV照射を行った時点でゲルを取り出した。得られた含水ゲル状重合体は、気泡のサイズにもよるがそのままかつぶれた状態となって皺の多い板層状であった。このゲルを縦型粉砕機（形式VM27-S、（株）オリエント社製）で粉砕して流動性のある粒子状の含水ゲル（1）を得た。

【0046】

含水ゲル（1）のGVは33（g/g）、可溶分は6 wt %、残存モノマーは600 ppm、また固形分は70 wt %であり、濃縮比は1.3であった。

【0047】

続いて含水ゲル（1）を170℃中で20分間熱風乾燥を行い、乾燥物をロールミルを用いて粉砕した。次いで粉砕物を目開き850 μmと150 μmの篩網で分級することにより、大部分が850～150 μmの粒子径を持ち平均粒子径が360 μmのベースポリマ（3）を得た。

ベースポリマ（3）のGVは48（g/g）、可溶分は24 wt %、中和率は65 mol %、残存モノマーは200 ppmであった。またベースポリマ（3）の粒子を顕微鏡にて観察したところ、重合が発泡を伴っていたにもかかわらずその気泡サイズが比較的大きいためか、大部分の粒子は非晶質状となっていた。

【0048】

次いで、ベースポリマ（3）100部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.03部、プロピレングリコール1部、水5部からなる架橋剤組成液を混合し、得られた混合物を密閉容器中で80℃の乾燥機内で1時間加熱処理することにより表面近傍が架橋された吸水性樹脂（3）を得た。

【0049】

吸水性樹脂（3）のGVは34（g/g）、AAPは32（g/g）であった。

【0050】

さらに、ベースポリマ（4）100部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.03部、プロピレングリコール1部、水3部、イソプロピルアルコール0.9部からなる架橋剤組成液を混合し、得られた混合物を170℃のオイルバスで加熱された容器中で20分間加熱処理することにより表面近傍が架橋された吸水性樹脂（4）を得た。

【0051】

吸水性樹脂（4）のGVは34（g/g）、AAPは35（g/g）であった。

【0052】

【発明の効果】

合理的な工程で、吸収倍率が高くて可溶分の少ないベースポリマおよび表面架橋を施した加圧下の吸収倍率の高い吸水性樹脂を提供することができる。

上記効果を奏することから、本発明により選られた吸水性樹脂は、衛生材料（子供用および大人用おむつ、生理用ナプキン、失禁者用パッドなど）などの人体に接する用途；植物や土壌の保水剤；電線あるいは光ケーブル用止水材；土木建築用止水材などに有用である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】水溶液重合において、合理的工程により、低コストで優れた品質の吸水性樹脂を得ることができるような製法を提供する。

【解決手段】重合して吸水性樹脂となる、アクリル酸および／またはその塩を主成分とする単量体成分を水溶液重合する際に、50℃以上で重合開始して系の温度が沸点に達する重合により生成する含水ゲル状重合体の固形分割合と単量体水溶液中の単量体割合との比（濃縮比）が、1.1以上であるように水分を蒸発させながら重合し、且つ、生成する含水ゲル状重合体の固形分割合が80重量%以下であることを特徴とする吸水性樹脂の製法。

【選択図】 なし

特 2000-348632

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-348632
受付番号	50001476120
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0092
作成日	平成12年11月20日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000004628
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
【氏名又は名称】	株式会社日本触媒

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日 1991年 6月11日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
氏 名 株式会社日本触媒

2. 変更年月日 2000年12月 6日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
氏 名 株式会社日本触媒